

23. Boycheva, S. Studies on non-modified and copper-modified coal ash zeolites as heterogeneous catalysts for VOCs oxidation / S. Boycheva [et. al.] // Journal of hazardous materials. – 2019. – Vol. 361. – P. 374–382.
24. Melo, L. F. Biofouling in water systems / L. F. Melo, T. R. Bott // Experimental thermal and fluid science. – 1997. – Vol. 14, iss. 4. – P. 375–381.
25. Huang, T. Fast and cost-effective preparation of antimicrobial zinc oxide embedded in activated carbon composite for water purification applications / T. Huang [et. al.]. // Materials Chemistry and Physics. – 2018. – Vol. 206. – P. 124–129.
26. George, S. C. Production of Activated Carbon from Natural Sources / S. C. George // Archivos de medicina. – 2015. – Vol. 1, Iss. 1. – P. 7.

Материал поступил в редакцию 21.02.2019

PROPOLSKI D. E., ROMANOVSKI V. I., ROMANOVSKAIA E. V. Modified activated carbon for underground water defferisation

The results of the analysis of the original and modified activated carbon for the catalytic removal of iron from groundwater are presented. The selection of the optimal dose of reagents for the effective process of the solution combustion synthesis was carried out. Influence of iron concentration of the modified coal surface on the iron oxidation efficiency was carried out.

УДК 628.196

Осинин М. С., Романовский В. И., Лухавицкий В. В., Романовская Е. В.

КИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ ОСАДКОВ КОАГУЛЯЦИИ ПРИРОДНЫХ ВОД

Введение. В процессе водоподготовки для очистки воды, преимущественно из поверхностных источников, используются коагулянты. Данные отходы в классификаторе отходов, образующихся в Республике Беларусь, имеют код 8410500 и относятся к 3 классу опасности [1]. Объем образования данных отходов за 5 лет (2010–2014) представлен на гистограмме рис. 1.

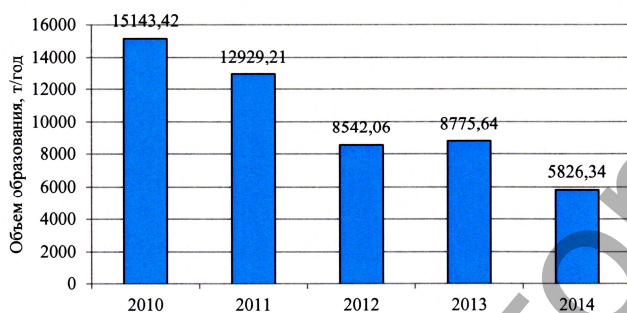


Рисунок 1 – Объемы образования осадков химводоподготовки

Значительное снижение объемов образования данных осадков в 2010–2011 годах связано с переводом источников питьевого водоснабжения с поверхностных на подземные.

В нашей стране данные отходы полезно не используются. Однако на сегодняшний день предложены различные варианты их использования. Приоритет направлений использования отходов снижается в ряду: сокращение отходов в источнике их образования, повторное использование, сжигание, захоронение. В нашей стране преимущество отдается направлениям, где требуется минимальная обработка отходов перед их полезным использованием. Для осадков коагуляции такими направлениями могут быть: изготовление извести, добавка в почву для ее подщелачивания, получение цемента. В связи с этим для данных отходов преимущественно и проработаны направления их использования при получении различных строительных материалов. В то же время существует ряд публикаций, посвященных исследованию процессов получения коагулянтов из данных отходов. В данном направлении важнейшей стадией является кислотное выщелачивание.

Целью работы является изучение закономерностей процессов кислотного выщелачивания железа из осадков коагуляции.

Анализ материалов. Элементный состав образца железосодержащего осадка коагуляции был исследован с помощью рентге-

нофлуоресцентного анализа (XRF). Для выщелачивания железа из образца осадка использовались серная кислота с концентрациями 5, 10, 15, 20, 33% и соляная кислота с концентрациями 1,8, 3,5, 5, 7,5 и 12%. Каждая кислота бралась в двукратном избытке от стехиометрического. Время выщелачивания: 5, 10, 20, 30 и 60 мин. На основании экспериментальных данных выщелачивания при механическом перемешивании были получены уравнения регрессии с помощью программного пакета MatLab.

Результаты. Микрофотография железосодержащего осадка коагуляции при увеличении 1000х представлена на рис. 2.

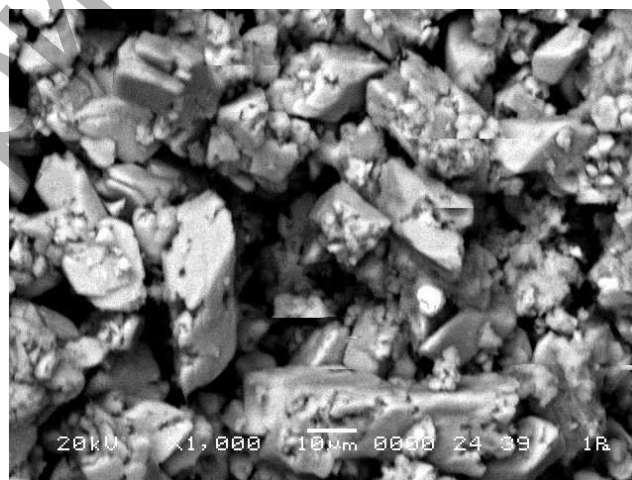
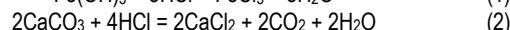
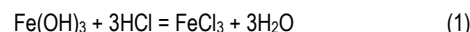


Рисунок 2 – Микрофотография осадка коагуляции

По результатам элементного анализа образцы содержат преимущественно (в мас.%): кислород – 20,391, магний – 2,380, кремний – 0,910, кальций – 39,990, железо – 3,0563, углерод не показан. Исходя из состава, осадок представляет собой преимущественно карбонат кальция и гидроксид железа.

Основные реакции осадка коагуляции с соляной кислотой представлены ниже:



Как видно из уравнений, катионы железа и кальция переходят в раствор в виде хлоридов, что будет приводить к практически полному растворению осадка. На рис. 3 приведены полученные экспериментальные данные процесса выщелачивания железа из осадков коагу-

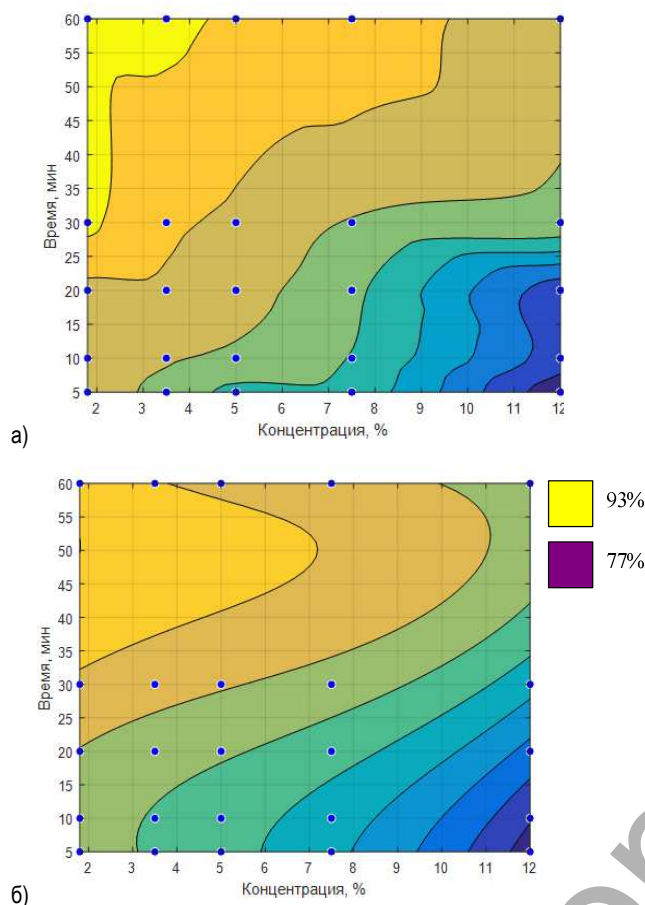
Осинин Максим Сергеевич, аспирант Учреждения образования «Белорусский национальный технический университет».

Беларусь, 220013, г. Минск, пр. Независимости, 65.

Лухавицкий Виталий Викторович, старший преподаватель Учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Беларусь, 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а.

ляции при механическом перемешивании и использовании соляной кислоты (рис. 3, а), а также по результатам моделирования (рис. 3, б).



а – экспериментальные данные; б – результаты моделирования
Рисунок 3 – Потеря массы осадка от концентрации используемой соляной кислоты и времени выщелачивания

По изолиниям (рис. 3) видно, что максимальная степень выщелачивания достигается при концентрации соляной кислоты до 5% и времени обработки не менее 30 минут, что вероятно связано с ограниченной растворимостью получаемых хлоридов кальция и железа.

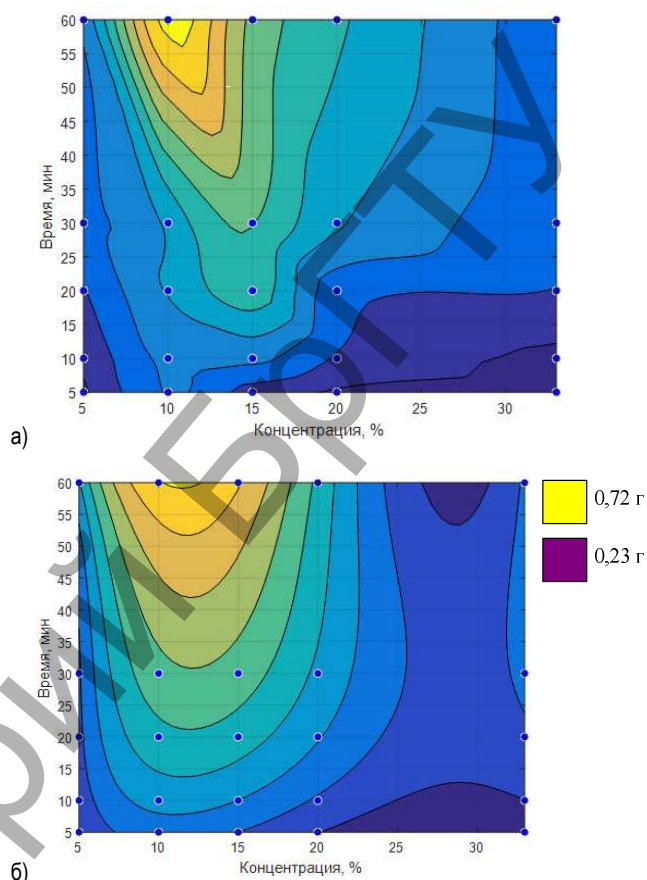
На основе полученной модели (рис. 3, б) было построено уравнение регрессии, позволяющее определить потерю массы осадка коагуляции (P , %) при выщелачивании в зависимости от времени выщелачивания (T , мин) и концентрации азотной кислоты. Уравнение построено для следующего интервала значений: $T = 0-60$ мин, $C = 1,8-12\%$.
 $P = 90,96 - 0,9935 \cdot C - 0,1637 \cdot T + 0,0754 \cdot C^2 + 0,0088 \cdot C \cdot T + 0,0115 \cdot T^2 - 0,0080 \cdot C^3 + 0,0014 \cdot C^2 \cdot T - 0,00023 \cdot C \cdot T^2 - 0,00013 \cdot T^3$,
где C – концентрация соляной кислоты, мас.%; T – время выщелачивания, мин.

Значение коэффициента детерминации модели составляет 0,953, что является показателем высокой степени аппроксимации модели с экспериментальными данными и свидетельствует о сильной положительной связи, которая близка к функциональной.

По результатам элементного анализа образцы остатка выщелачивания соляной кислотой содержат преимущественно (в % мас.): кислород – 26–28%, кремний – 6–13%, кальций – 36–41%, железо – 12–14%.

При использовании серной кислоты для выщелачивания железа будет происходить образование нерастворимого сульфата кальция, который после высушивания представляет собой кристаллогидрат $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это будет приводить к увеличению массы осадка. Данная реакция будет негативно сказываться на выщелачивании железа. Этот эффект можно снизить путем уменьшения частиц осадка коагуляции. По микрофотографии (рис. 2) видно, что частицы воз-

душно-сухого осадка имеют размеры около 10–30 мкм. На рис. 4 приведены полученные экспериментальные данные процесса выщелачивания железа из осадков коагуляции при механическом перемешивании и использовании серной кислоты (рис. 4, а), а также по результатам моделирования (рис. 4, б).



а – экспериментальные данные; б – результаты моделирования
Рисунок 4 – Прирост массы осадка от концентрации используемой серной кислоты и времени выщелачивания

По изолиниям (рис. 4) видно, что максимальная эффективность процесса выщелачивания достигается при концентрации серной кислоты 7,5–15% и времени обработки не менее 45 минут.

На основе полученной модели (рис. 4, б) было построено уравнение регрессии, позволяющее определить прирост массы осадка коагуляции (P , %) при выщелачивании в зависимости от времени выщелачивания (T , мин) и концентрации азотной кислоты. Уравнение построено для следующего интервала значений: $T = 0-60$ мин, $C = 5-35\%$.

$$P = 0,0183 + 0,0641 \cdot C - 0,0051 \cdot T - 0,0054 \cdot C^2 + 0,0030 \cdot C \cdot T - 0,00019 \cdot T^2 + 0,00017 \cdot C^3 - 0,00016 \cdot C^2 \cdot T - 6,038 \cdot 10^{-6} \cdot C \cdot T^2 + 2,914 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 1,814 \cdot 10^{-6} \cdot C^4 + 2,325 \cdot 10^{-6} \cdot C^3 \cdot T + 2,485 \cdot 10^{-7} \cdot C^2 \cdot T^2 - 7,24 \cdot 10^{-8} \cdot C \cdot T^3,$$

где C – концентрация серной кислоты, мас.%; T – время выщелачивания, мин.

Значение коэффициента детерминации модели составляет 0,919, что является показателем высокой степени аппроксимации модели с экспериментальными данными и свидетельствует о сильной положительной связи, которая близка к функциональной.

По результатам элементного анализа образцы остатка выщелачивания серной кислотой содержат преимущественно (в мас. %): кислород – 46%, сера – 17%, кальций – 36%, а также примеси кремния и железа менее 1% каждого. Данный состав подтверждает преимущественное содержание сульфата кальция в полученных образцах.

Заключение. Полученные результаты исследований можно использовать при разработке технологий по вторичному использованию осадков коагуляции природных вод. Например, получения коагулянтов, при выщелачивании серной кислотой. Образующийся остаток после сернокислотного выщелачивания представляет собой гипс с незначительными примесями ионов кремния и железа. Для него возможны следующие направления использования: изготовле-

ние гипсовых форм, в качестве удобрения, вяжущего материала при изготовлении строительных смесей.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь. Постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь. 30 июня 2009 г. № 48.

Материал поступил в редакцию 19.03.2019

OSININ M. S., ROMANOVSKII V. I., LYKHAVITSKI V. V., ROMANOVSKAIA E. V. Acid leaching of iron from iron-containing sludge of defferisation stations

The analyses the elemental composition of iron-containing sediments of natural waters coagulation are presented in the paper. The results of acid leaching using sulfuric acid (range of concentration 5–33%) and hydrochloric acid (range of concentration 1.8–12%) are presented. The studied leaching time was 5–60 min with mechanical agitation. Depending on the type of acid used, based on the analysis of chemical reactions taking place during leaching, as well as the results of elemental analysis of solid residues, the directions of use for both liquid leaching products and solid residues are proposed.

УДК 628.113

Куличик Д. М., Романовский В. И., Лухавицкий В. В.

КИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОСАДКОВ СТАНЦИЙ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ

Введение. При очистке промывных вод на станциях обезжелезивания образуются железосодержащие осадки, которые в настоящее время не используются, несмотря на то, что разработан ряд направлений их переработки. С каждым годом количество накопившихся железосодержащих осадков увеличивается, что приводит к изъятию земель, усугублению экологической обстановки и нерациональному использованию природных ресурсов. Данные осадки характеризуются достаточно постоянным качественным составом с преимущественным содержанием железа, что определяет возможность их полезного использования. В то же время в Республике Беларусь данные осадки сбрасываются в канализационные сети и поверхностные водные объекты либо выводятся на полигоны или шламовые накопители.

Предлагаемые в настоящее время технологии переработки осадков обезжелезивания, в основном, предлагают перерабатывать железосодержащие осадки в пигменты и добавки в строительные материалы [1], однако данные технологии основаны на длительной высокотемпературной обработке, которая является затратной. Для более чистого железосодержащего продукта может быть предложено его кислотное выщелачивание.

В качестве выщелачивающего агента в работе выбрана азотная кислота, так как ее соли обладают достаточно хорошей растворимостью и могут быть использованы в качестве прекурсоров при синтезе железосодержащих материалов различного функционального назначения [2–4]. Например, перспективным является метод экзотермического горения в растворах (Solution Combustion Synthesis) [5]. Метод SCS характеризуется низким потреблением энергии, быстротой (время синтеза несколько минут), высоким качеством получаемых частиц, низким уровнем воздействия на окружающую среду, низкими общими затратами на производство (простое и дешевое оборудование, универсальное для различных материалов), малое количество технологических стадий.

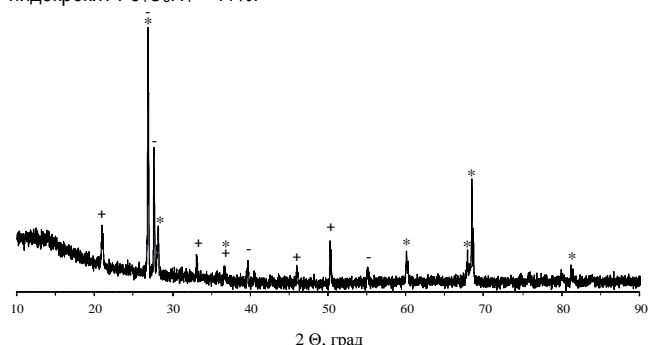
Материалы и методы исследования. Морфологию и состав осадков станций обезжелезивания определяли методом сканирующей электронной микроскопии с блоком элементного анализа. Фазовый состав осадков определяли рентгенофазовым анализом. Выщелачивание железа из отходов проводили при следующих параметрах: концентрация кислоты 15–30 мин, время выщелачивания 5–30 мин. Исследуемые концентрации выбирали из диапазона 15–30%, т. к. выше 30% процесс происходит медленнее из-за ограниченности растворения нитрата железа, а ниже 15% является нерациональным, из-за

большого разбавления фильтрата. Перемешивание проводилось на механической лабораторной мешалке при 100 об./мин. Для исследования влияния ультразвука на эффективность выщелачивания использовалась ультразвуковая ванна с гидродинамическим излучателем. Математическая обработка осуществлялась с помощью программного пакета MatLab.

Результаты исследований. Элементный анализ отходов станций обезжелезивания показал, что содержание железа в них находится в диапазоне 45–60%. Низкое содержание железа часто объясняется поступлением песка внутрь водозаборной скважины, что уменьшает содержание железа в конечном осадке. В некоторых образцах обнаружено повышенное (~10%) содержание кальция, что объясняется контактом подземных вод с карбонатными породами.

Пример рентгенограммы железосодержащего осадка представлен на рис. 1.

Рентгенофазовый анализ представленного осадка показал, что железо представлено в виде различных кристаллических структур: гозтит $\text{Fe}_4\text{O}_8\text{H}_2$ – 8,4%, метгидроксид железа $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{H}_2$ – 48,5%, лепидокрокит $\text{Fe}_4\text{O}_8\text{H}_4$ – 41%.



+ – гозтит; - – метгидроксид железа; * – лепидокрокит.

Рисунок 1 – Рентгенограмма железосодержащего осадка

Исходя из морфологии представленного осадка обезжелезивания и элементного состава, можно сделать вывод, что осадок обезжелезивания представляет собой крупные частицы оксида кремния размером около 0,1 мм и аморфный метгидроксид железа FeOOH .

Влажность осадков обезжелезивания, хранящихся на шламохранилищах, составляет от 60 до 80%, влажность воздушно-сухого осадка составила 5,5% (при температуре 20 °C).

Куличик Дмитрий Михайлович, аспирант Учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет». Беларусь, 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а.